

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-277922

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

(21)Application number : 11-078800

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1999

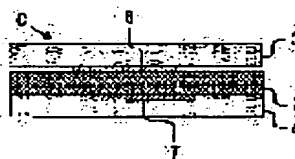
(72)Inventor : INUI YASUHIKO
SUMI YASUSHI
KOJIMA TOSHIFUMI
OKUYAMA MASAHIKO

(54) MULTILAYER PRINTED INTERCONNECTION BOARD AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sufficient permittivity by exposing a part of a dielectrics filler on the top surface of a dielectrics layer provided at a multilayer printed interconnection board, with a part of the exposed part contacted to an electrode layer with no intervention of a resin content.

SOLUTION: Each dielectrics resin 2 is coated on a PET (polyethylene terephthalate) 1 whose surface is silicon-coated by screen printing, and after it is semi-settled under a specified condition, a coat layer on the dielectrics layer 2 is removed using a belt sander, forming a first exposed surface 10a where a dielectrics filler is exposed. A film 1 as a supporter is released from a primary laminated body like that, and a coat layer on the dielectrics layer 2 is removed to form a second exposed surface where a dielectrics filler is exposed. Then the exposed surface of the dielectrics layer 2 is so contacted as to sandwich between electrodes 6 and 7 to constitute an inner layer capacitor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-277922
(P2000-277922A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 K 3/46

識別記号

F I

H 0 5 K 3/46

キーワード* (参考)

Q 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-78800

(22) 出願日

平成11年3月24日 (1999.3.24)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 乾 靖彦

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 墨 泰志

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 小嶋 敏文

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

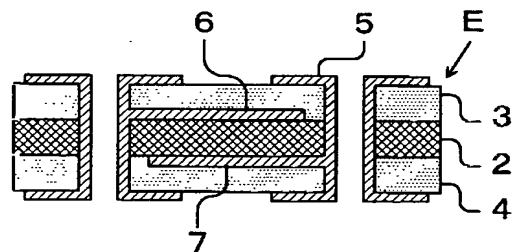
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 樹脂と高誘電率フィラーとを少なくとも含む複合材料系を用いて内層キャパシタを形成した場合において、十分な誘電率 (30以上、望ましくは60以上、更に望ましくは100以上) を発現可能な高誘電率複合材料を用いた内層キャパシタを有するプリント配線板及びその製造方法を提供すること

【構成】 多層プリント配線板に設けられたコンデンサ層を構成する誘電体層の最表面に誘電体フィラーの少なくとも一部が露出しており、その露出部の少なくとも一部が樹脂分を実質的に介在させることなく上記電極層と接触するとともに、上記誘電体フィラーの露出部の電極との接触部が、化学的又は物理的な表面処理を受けている多層プリント配線板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも誘電体フィラーと樹脂とを含む誘電体層と、これを挟んで対向する電極層とから構成されるコンデンサ層を有する多層プリント配線板であって、

上記誘電体層の最表面に誘電体フィラーの少なくとも一部が露出しており、その露出部の少なくとも一部が樹脂分を実質的に介在させることなく上記電極層と接触していることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 少なくとも誘電体フィラーと樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を1層以上有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも以下の(a)～(g)の工程を有することを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板の製造方法。

(a) 上記誘電体樹脂をシート状の誘電体層に加工する工程。

(b) 支持体と上記誘電体層とを張り合わせる工程。

(c) 上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第1露出面形成工程。

(d) 上記誘電体層の第1露出面を、回路形成したプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、加圧加熱して一体化する積層工程。

(e) 上記支持体を除去する工程。

(f) 上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程。

(g) 上記誘電体層の第2露出面上に金属層を形成する金属層形成工程。

【請求項3】 少なくとも誘電体フィラーと熱硬化性樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を1層以上有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも以下の(a)～(g)の工程を有することを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板の製造方法。

(a) 支持体上に上記誘電体樹脂を塗布する工程。

(b) 上記誘電体樹脂を支持体とともに半硬化して、Bステージ状にする工程。

(c) 上記Bステージ状の誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第1露出面形成工程。

(d) 上記誘電体層の第1露出面を、回路形成したプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、加圧加熱して一体化する積層工程。

(e) 上記支持体を除去する工程。

(f) 上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程。

(g) 上記誘電体層の第2露出面上に金属層を形成する金属層形成工程。

【請求項4】 誘電体フィラーと熱硬化性樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を1層以上有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも以下の

(a)～(g)の工程を有することを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板の製造方法。

(a) 支持体上に上記誘電体樹脂を塗布する工程。

(b) 上記誘電体樹脂を支持体とともに半硬化して、Bステージ状にする工程。

(c) 上記Bステージ状の誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第1露出面形成工程。

(d) 上記誘電体層の第1露出面を、回路形成したプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、加圧加熱して一体化する積層工程。

(h) 上記支持体及び支持体下の誘電体層の表面近傍に形成された皮膜層とを連続的に除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程。

(g) 上記誘電体層の第2露出面上に金属層を形成する金属層形成工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、誘電体層を少なくとも1層有するプリント配線板の製造方法に関する。特に、内層キャパシタを有する多層型のプリント配線板の製造方法として好適である。係るプリント配線板は、ICパッケージ、モジュール基板、電子部品等に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 IC（集積回路）のデータエラーの原因の一つとして、電氣的雑音の影響の問題がある。電氣的雑音の影響を抑えるために、プリント配線板に容量の大きなキャパシタを設けて電氣的雑音（特に高周波雑音）を取り除く方法が知られている。

【0003】 プリント配線板にキャパシタを設ける方法として、チップコンデンサ等の外部キャパシタをプリント配線板に取り付ける方法の他、高誘電率材料をプリント配線板の内層に用いてプリント配線板自体にキャパシタの機能を持たせる方法がある。近年の電子製品の小型化を考慮すると、高誘電率材料を内層に用いてキャパシタにする後者の方法が望ましい。

【0004】誘電体層をプリント配線板に内蔵する方法が種々検討されている。誘電体樹脂を基板に塗布してから銅箔をラミネートする方法が特開平6-172618号公報に開示されている。また、誘電体樹脂をガラスクロスに含浸させたプリプレグを調整し、銅箔とラミネートする方法が特開平7-9609号公報に開示されている。また、誘電体樹脂を基板に設けたスルーホール中に充填した後熱硬化する方法が特開平10-56251号公報に開示されている。また、誘電体樹脂を予め電極を形成したフィルム上に塗布後半硬化させて、更にその上に電極を形成した後、基板へ転写する方法が特開平11-26943号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の従来技術で得られる内層キャパシタの誘電率の値は20未満(6~16)と低い問題があった。単に高誘電率フィラーの添加量を増やすだけでは、十分な誘電率(30以上、望ましくは60以上、更に望ましくは100以上)に上げるのは困難であった。

【0006】本発明は、樹脂と高誘電率フィラーとを少なくとも含む複合材料系を用いて内層キャパシタを形成した場合において、十分な誘電率(30以上、望ましくは60以上、更に望ましくは100以上)を発現可能な高誘電率複合材料を用いた内層キャパシタを有するプリント配線板及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、多層プリント配線板に設けられたコンデンサ層を構成する誘電体層の最表面に誘電体フィラーの少なくとも一部が露出しており、その露出部の少なくとも一部が樹脂分を実質的に介在させることなく上記電極層と接触している多層プリント配線板を要旨とする。

【0008】誘電体層の表面に誘電体フィラーが露出し、その露出部が樹脂分を実質的に介在させることなく電極層と接触することで誘電率が増加する理由の詳細は不明であるが、誘電体層と電極層との間の界面抵抗を低減するためと推察される。

【0009】誘電体フィラーの露出部の電極との接触部は、化学的又は物理的な表面処理を受けていることが好ましい。ここにいう「化学的又は物理的な表面処理」とは、誘電体フィラーの露出部の電極との接触部が例えば、皮膜層除去における薬液やプラズマガス等によるエッチング処理、研磨加工、サンドブラスト等の処理がなされた痕跡を有することをいう。係る表面処理を施された誘電体フィラーの露出部は電極層に対して物理的なアンカー効果をもって良好な電氣的接続を確保し、コンデンサの性能を向上することができる。

【0010】請求項2の発明は、誘電体フィラーと樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を少なくとも1層

有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも以下の(a)~(g)の工程を有するプリント配線板の製造方法を要旨とする。

【0011】(a)上記誘電体樹脂をシート状の誘電体層に加工する工程を有すること。誘電体樹脂を予めシート状に加工した誘電体層をラミネートする方法を用いれば、誘電体層の厚みのコントロールが容易になるからである。本発明に用いる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはこれらを光重合基やエラストマー等で変性したものをを用いることができる。これらの樹脂のシート化は、押し出し成形法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法等の公知の技術を用いることができる。

【0012】熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン(PS)樹脂、ポリエチレン(PE)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、ポリサルフォン(PSF)樹脂、ポリエーテルケトン(PEK)樹脂、ポリウレタン(PU)樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリプロピレン(PP)樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリアセタール(POM)樹脂、フッ素系(PTFE)樹脂及びこれらの変性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂が好適である。BP型(特にBPA型、BPF型)やクレゾール型、ノボラック型、クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂が好ましい。

【0013】本発明に用いる誘電体フィラーとしては、 BaTiO_3 系、 SrTiO_3 系、 SrSnO_3 系、 ZrTiO_4 系、 $(\text{ZrSn})\text{TiO}_4$ 系、 CaTiO_3 系、 $\text{PbTi}_{1/2}\text{Zr}_{1/2}\text{O}_3$ 系、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系等を用いることができる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 AlN 、 SiC 、ガラス等と混合して用いてもよい。

【0014】(b)支持体と上記誘電体層とを張り合わせる工程を有すること。シート化した誘電体層を支持体と張り合わせることで、誘電体層の取り扱いが容易になるとともに、誘電体層の汚損防止にもなる。ここにいう「支持体」とは、フィルム状体或いは板状体であって、且つ、上記誘電体層から容易に剥離又は除去可能な性質を有するものをいう。100℃前後の加熱に対して収縮したりしない寸法安定性ある材料を用いることが望ましい。

【0015】例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、ポリエーテルサルフォン(PES)樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、芳香族性ポリエステル(LCP)樹脂、ジジジオタクチックポリスチレン(PPS)樹脂、フッ素-ポリエーテルサル

フォン (PTFE-PPS) アーロイ樹脂等からなる樹脂フィルムや樹脂板を用いることができる。また、銅、アルミニウム、真鍮、ニッケル、鉄等の単独、合金の金属製フィルムや金属板を用いることができる。これらは、例えば銅とアルミニウムの組み合わせのように、2層以上の多層構造になっていてもよい。これらフィルム状体や板状体の表面には、誘電体樹脂層から剥離が容易なようにシリコン樹脂被覆等の表面処理を施しても良い。

【0016】(c) 上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第1露出面形成工程を有すること。本発明者らは、誘電体フィラーを含んだ誘電体樹脂をシート成形した際に、誘電体層の最表面近傍には誘電体フィラーを含まないか、誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層(図2の2a)が形成されることを見出した。この皮膜層を事前に除去して誘電体フィラーを露出させた露出面(図3の9b)を形成してから導体層を形成することで誘電体層の誘電率を飛躍的に上昇することができる。

【0017】皮膜層の除去方法としては、ベルドサンダー等を用いた研磨やサンドブラスト等を用いる方法や、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液やプラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等を用いた方法を用いることができる。

【0018】樹脂層の吸湿を予防するためには、ベルトサンダー、サンドブラスト、プラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等のいわゆる乾式除去法を用いることが好ましい。乾式除去法を用いることで、耐マイグレーション等の信頼性に優れたプリント配線板が得られる。コスト低減のためには、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液を用いるいわゆる湿式除去法を用いることが好ましい。湿式除去法は製造ラインの自動化や量産性に優れるため、プリント配線板の製造コストを効果的に低減可能である。

【0019】(d) 上記誘電体層の第1露出面を、回路形成したプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、加圧加熱して一体化する積層工程を有すること。誘電体フィラーが露出した「第1露出面」をプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、プレス機等を用いて加圧加熱して一体化することで、誘電体層を有する積層体が形成できる。プレス圧は30~1000 kgf/cm²が好ましい。プレス圧が30 kgf/cm²以下だと誘電体層の密着が充分でなく、1000 kgf/cm²以上だと生産性に劣るからである。

【0020】(e) 上記支持体を除去する工程を有すること。上記支持体は基本的には剥離除去する方法が用いられる。剥離は機械装置を用いてフィルム状体や板状体

からなる支持体を基板端部より捲り取る等の方法が適用できる。また、支持体の材質を選択することで、皮膜層の除去法として前述した乾式或いは湿式の除去方法を用いて支持体の除去を行うことも可能である。

【0021】(f) 上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量がその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程を有すること。第1露出面形成工程と同様に、皮膜層を事前に除去して誘電体フィラーを露出させてから導体層を形成することで誘電体層の誘電率を飛躍的に上昇することができる。皮膜層の除去方法としては、前述した乾式或いは湿式の除去方法を用いて支持体の除去を行うことができる。

【0022】(g) 上記誘電体層の第2露出面上に金属層を形成する金属層形成工程を有すること。第2露出面上には、無電解メッキ法、電解メッキ法あるいはそれらの組み合わせ等の公知の金属層形成方法を用いて回路形成できる。第2露出面上には、レーザー加工機を用いていわゆるレーザービアを形成した後に、上記の回路形成を行ってもよい。レーザー加工機としては、赤外線レーザー、紫外線レーザー、エキシマレーザ等の公知のものを用いることができる。

【0023】請求項3の発明は、誘電体フィラーと熱硬化性樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を少なくとも1層有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも以下の(a)~(g)の工程を有するプリント配線板の製造方法を要旨とする。

【0024】(a) 支持体上に上記誘電体樹脂を塗布する工程を有すること。ここにいう「支持体」とは、フィルム状体或いは板状体であって、且つ、Bステージ状の上記誘電体樹脂層から容易に剥離又は除去可能な性質を有するものをいう。100℃前後の加熱に対して収縮したりしない寸法安定性ある材料を用いることが望ましい。

【0025】例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、ポリエーテルサルフォン(PES)樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、芳香族性ポリエステル(LCP)樹脂、ジジオタクチックポリスチレン(PPS)樹脂、フッ素-ポリエーテルサルフォン(PTFE-PPS)アーロイ樹脂等からなる樹脂フィルムや樹脂板を用いることができる。また、銅、アルミニウム、真鍮、ニッケル、鉄等の単独、合金の金属製フィルムや金属板を用いることができる。これらは、例えば銅とアルミニウムの組み合わせのように、2層以上の多層構造になっていてもよい。これらフィルム状体や板状体の表面には、誘電体樹脂層から剥離が容易なようにシリコン樹脂被覆等の表面処理を施しても良

い。

【0026】上記支持体上に誘電体樹脂を塗布する。塗布方法としては、均一な厚みの樹脂層が形成可能な方法であれば、公知の技術を適用できる。例えば、セラミックスグリーンシートの作製に用いるドクダブレード法、スクリーン印刷法、ロールコーターやカーテンコーターを用いた各種印刷法等を用いることができる。

【0027】本発明にいう「誘電体樹脂」を構成する樹脂分は、基本的には熱硬化性樹脂であるが、光硬化性の置換基や熱可塑性エラストマー等を導入した変性熱硬化性樹脂をも含む概念である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、付加重合型ポリイミド樹脂及びビスマレイミド型ポリイミド樹脂等を使用することができる。これらのうち、耐熱性、絶縁性、耐湿性及び機械的強度が高く、熱膨張率が小さく、硬化による収縮率が小さいため、エポキシ樹脂、付加重合型ポリイミド樹脂及びビスマレイミド型ポリイミド樹脂を使用することが好ましい。

【0028】これらのうちでも、エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。この「エポキシ樹脂」としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾール型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂及びテトラフェノールエタン型エポキシ樹脂等を使用することができる。これらからなる硬化体はいずれも耐熱性等に優れる。以上の熱硬化性樹脂は、変性されていても良い。

【0029】特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（品名；E-828）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（品名；E-807）及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂等（品名；E-152）を使用することが好ましく、これらの樹脂のうちでもとりわけ低塩素化されたエポキシ樹脂である、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（品名；YL-980）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（品名；YL-983U）を使用することが好ましい。この低塩素化エポキシ樹脂を使用することで、プリント配線板を高温多湿の環境下において使用した場合であっても、誘電体層のショートを防止することができる。尚、これらのエポキシ樹脂は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。更に、光硬化性の置換基や熱可塑性エラストマー等を導入、或いはその他の化合物等により変性されていてもよい。また、上記で示した品名はいずれもユニオンカーバイド社の商品名である。

【0030】これらのエポキシ系樹脂は硬化剤の種類によって得られる硬化体の性質が大きく異なるため、特に、耐熱性が高く、吸湿性が低く、絶縁性が高い硬化体を形成することのできる硬化剤を使用することが好ましい。このような「硬化剤」としては、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、イソシアネート、有機酸、アミン類、イミダゾール及びルイス酸等を使用することができる。これらのうち、イミダゾール系硬化剤を使用することが好ましい。更に、イミダゾール系硬化剤の中でも、常温（20～25℃）において固体であるイミダゾール系硬化剤を使用することが好ましい。

【0031】このような常温において固体であるイミダゾール系硬化剤としては、イミダゾール（品名；Z）、2-メチルイミダゾール（品名；2MZ）、2-エチルイミダゾール（品名；2EZ）、2-イソプロピルイミダゾール（品名；2IZ）、2-n-プロピルイミダゾール（品名；PrZ）、2-n-ブチルイミダゾール（品名；BuZ）、2-フェニルイミダゾール（品名；2PZ）、2-ウンデシルイミダゾール（品名；C11Z）、2-ヘプタデシルイミダゾール（品名；C17Z）、2-（2'-メチルイミダゾリル-4'）-ベンズイミダゾール（品名；2MZ-BZ）、2-（2'-フェニルイミダゾリル-4'）-ベンズイミダゾール（品名；2PZ-BZ）、4-メチルイミダゾール（品名；4MZ）、2,4-ジメチルイミダゾール（品名；2,4-DMZ）、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（品名；2P4MZ）、2-シアノイミダゾール（品名；2CNZ）、4-シアノイミダゾール（品名；4CNZ）、4-メチル-5-シアノメチルイミダゾール（品名；4M5CNZ）、2-メチル-4-シアノメチルイミダゾール（品名；2M4CNZ）、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（2PZ-CN）、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール（C11Z-CN）、2-フェニル-4-シアノメチルイミダゾール（品名；2P4CNZ）、4-シアノメチルイミダゾール（品名；4CNMZ）、4-アザベンズイミダゾール（品名；ZP）、2-ヒドロキシ-4-アザベンズイミダゾール（品名；OHZP）、2-ヒドロキシメチル-4-アザベンズイミダゾール（品名；HZP）、2-メルカプト-4-アザベンズイミダゾール（品名；SHZP）、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（品名；2PHZ）、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール（品名；2P4MHZ）等を挙げることができる。

【0032】本発明に用いる誘電体フィラーとしては、BaTiO₃系、SrTiO₃系、SrSnO₃系、ZrTiO₄系、(ZrSn)TiO₄系、CaTiO₃系、PbTi_{1/2}Zr_{1/2}O₃系、Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃系、Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃系、Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃系、Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃系、Sr(Z

$\text{Nb}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系等を用いることができる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 AlN 、 SiC 、ガラス等と混合して用いてもよい。

【0033】誘電体樹脂に対する誘電体フィラーの添加量は10～90体積%が好ましい。10体積%以下では誘電率が上がらず、90体積%以上では成型性が悪くなるからである。より好ましくは20～80体積%である。誘電体フィラーの平均粒径は0.1～50 μm が好ましい。0.1 μm 以下だと誘電体フィラー同士の接触が充分でないため誘電率が上がらず、50 μm 以上だと添加量をあまり増やすことができず、また成型性が悪くなるからである。より好ましくは1～30 μm である。

【0034】また、誘電体樹脂には導電性フィラーを添加してもよい。導電性フィラーの添加量は0.5～50体積%が好ましい。0.5体積%以下では誘電体フィラー同士の接触に寄与せず、50体積%以上では誘電体樹脂層の絶縁性がなくなってしまうからである。より好ましくは1～30体積%である。導電性フィラーの平均粒径は0.01～50 μm が好ましい。0.01 μm では導電性フィラーの分散が難しく、50 μm 以上では成型性が悪くなるからである。より好ましくは0.1～10 μm である。

【0035】(b)上記誘電体樹脂を支持体とともに半硬化して、Bステージ状にする工程を有すること。ここにいる「Bステージ状」とは、樹脂分が若干硬化してゲル化が進んだ状態をいう。例えばDSC(示差走査熱分析)により測定した全硬化発熱量に対する割合で示すと、全硬化発熱量の20～60%の発熱を終えた状態である。樹脂分が熱硬化性樹脂からのみなる場合は、DSCにより本工程を管理してもよい。樹脂分が光硬化性の置換基で変性されている場合は、光重合によって半硬化状態にしていわゆる「Bステージ状」にしてもよい。この場合は照射量により本工程を管理してもよい。

【0036】(c)上記Bステージ状の誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量はその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第1露出面形成工程を有すること。本発明者らは、誘電体フィラーを含んだ誘電体樹脂を硬化させた際に、誘電体層の最表面近傍(図2の9a)には誘電体フィラーを含まないか、誘電体フィラーの含有量はその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層(図2の2a)が形成されることを見出した。この皮膜層を事前に除去して誘電体フィラーを露出させた露出面(図3の9b)を形成してから導体層を形成することで誘電体層の誘電率を飛躍的に上昇することができる。

【0037】皮膜層の除去方法としては、ベルドサンダ

ー等を用いた研磨やサンドブラスト等を用いる方法や、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液やプラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等を用いた方法を用いることができる。

【0038】樹脂層の吸湿を予防するためには、ベルトサンダー、サンドブラスト、プラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等のいわゆる乾式除去法を用いることが好ましい。乾式除去法を用いることで、耐マイグレーション等の信頼性に優れたプリント配線板が得られる。コスト低減のためには、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液を用いるいわゆる湿式除去法を用いることが好ましい。湿式除去法は製造ラインの自動化や量産性に優れるため、プリント配線板の製造コストを効果的に低減可能である。

【0039】(d)上記誘電体層の第1露出面を、回路形成したプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、加圧加熱して一体化する積層工程を有すること。誘電体フィラーが露出した「第1露出面」をプリント配線板の回路形成面に対向させて配置し、プレス機等を用いて加圧加熱して一体化することで、誘電体層を有する積層体が形成できる。プレス圧は30～1000 kgf/cm^2 が好ましい。プレス圧が30 kgf/cm^2 以下だと誘電体層の密着が充分でなく、1000 kgf/cm^2 以上だと生産性に劣るからである。

【0040】(e)上記支持体を除去する工程を有すること。上記支持体は基本的には剥離除去する方法が用いられる。剥離は機械装置を用いてフィルム状体や板状体からなる支持体を基板端部より捲り取る等の方法が適用できる。また、支持体の材質を選択することで、皮膜層の除去法として前述した乾式或いは湿式の除去方法を用いて支持体の除去を行うことも可能である。

【0041】(f)上記誘電体層の表面近傍に形成された上記誘電体フィラーを含まないか、上記誘電体フィラーの含有量はその厚み方向中心部における含有量より少ない皮膜層を除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程を有すること。第1露出面形成工程と同様に、皮膜層を事前に除去して誘電体フィラーを露出させてから導体層を形成することで誘電体層の誘電率を飛躍的に上昇することができる。皮膜層の除去方法としては、前述した乾式或いは湿式の除去方法を用いて支持体の除去を行うことができる。

【0042】(g)上記誘電体層の第2露出面上に金属層を形成する金属層形成工程を有すること。第2露出面上には、無電解メッキ法、電解メッキ法あるいはそれらの組み合わせ等の公知の金属層形成方法を用いて回路形成できる。第2露出面上には、レーザー加工機を用いていわゆるレーザービアを形成した後に、上記の回路形成を行ってもよい。レーザー加工機としては、赤外線レーザー、紫外線レーザー、エキシマレーザー等の公知のものを用いることができる。

【0043】請求項4の発明は、誘電体フィラーと熱硬化性樹脂とを含む誘電体樹脂からなる誘電体層を少なくとも1層有する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも(a)～(d)、(h)、(g)の工程を有するプリント配線板の製造方法を要旨とする。尚、(a)～(d)、(g)の工程は、請求項3の発明と同様であるため、以下の説明では省略する。

【0044】(h)上記支持体及び支持体下の誘電体層の表面近傍に形成された皮膜層とを連続的に除去して、上記誘電体フィラーの少なくとも一部を露出させる第2露出面形成工程を有すること。本発明は、請求項1の発明で独立して行っていた(e)及び(f)の工程を、以下の(h)の工程として連続的に行うことを特徴とする。支持体及び皮膜層の除去方法としては、ベルトサンダー等を用いた研磨やサンドブラスト等を用いる方法や、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液やプラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等を用いた方法を用いることができる。上記の種々の除去方法に合わせて用いる支持体の材料を選択すれば、支持体の除去と皮膜層の除去を効率よく連続的に行うことが可能である。

【0045】樹脂層の吸湿を予防するためには、ベルトサンダー、サンドブラスト、プラズマエッチング、RIE(リアクティブ イオン エッチング)等のいわゆる乾式除去法を用いることが好ましい。乾式除去法を用いることで、耐マイグレーション等の信頼性に優れたプリント配線板が得られる。コスト低減のためには、過マンガン酸カリウム、クロム酸等の薬液を用いるいわゆる湿式除去法を用いることが好ましい。湿式除去法は製造ラインの自動化や量産性に優れるため、プリント配線板の製造コストを効果的に低減可能である。

【0046】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明のプリント配線板は以下の実施例に示す具体的な構成にのみ限定されるものではない。

【0047】(実施例1) 実施例1は、評価用サンプルによる例を示す。

(1) 誘電体樹脂の作製

誘電体フィラーと熱硬化性樹脂と導電性フィラーを表1に示す混合比で混合し、3本ロールミルにて混練を行い、高誘電率複合材料を作製する。用いる樹脂及びフィラーの詳細を以下に示す。表1中の樹脂A及びBの詳細は以下のようなものである。

樹脂A；

エポキシ樹脂(油化シェル製 E-807) 95重量部
イミダゾール系硬化剤(四国化成 2E4MZ-CN) 5重量部

樹脂B；

エポキシ樹脂(油化シェル製 エピコート828) 95重量部

イミダゾール系硬化剤(四国化成 2E4MZ-CN) 5重量部

【0048】誘電体フィラーはBaTiO₃(共立窯業原料製 平均粒径23μm)を用いる。また、導電性フィラーC及びDの詳細を以下に示す。

導電性フィラーC；銅粉末(福田金属製、平均粒径8μm)

導電性フィラーD；カーボンブラック(東海カーボン製、平均粒径0.038μm)

【0049】(2) 誘電率測定用サンプルの作製

表面をシリコンコートしたPETフィルム上に表1に示す各誘電体樹脂をスクリーン印刷法を用いて塗布する。次いで、80℃×1.5時間の条件で半硬化させる。その後誘電体層上の皮膜層をベルトサンダーを用いて除去して誘電体フィラーの露出した第1露出面を形成する。また、別のサンプルでは、皮膜層をサンドブラスト、プラズマエッチング、過マンガン酸カリウム溶液を用いて除去して誘電体フィラーの露出した第1露出面を形成する。

【0050】次いで第1露出面上に厚み0.8mmの銅基板を配置し、真空中30kg/cm²の圧力で積層して1次積層体を得る。1次積層体からPETフィルムを剥離する。次いで誘電体層上の皮膜層をベルトサンダーを用いて除去して誘電体フィラーの露出した第2露出面を形成する。また、第1露出面をサンドブラストを用いて形成した別のサンプルでは、皮膜層をサンドブラスト、プラズマエッチング、過マンガン酸カリウム溶液を用いて除去して誘電体フィラーの露出した第2露出面を形成する。第2露出面上に厚み0.8mmの銅基板を配置し、真空中30kg/cm²の圧力で積層して150℃×5時間の条件で加熱して誘電率測定用サンプルを得る。また、比較例として、上記の皮膜層の除去のみを省略したサンプルを同条件にて別途作製する。

【0051】(3) 誘電率測定用サンプルの誘電率の測定

上に(2)で作製した誘電率測定用サンプルの1MHzにおける誘電率をインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード製、HP4194A)を用いて、JIS K 6911に準じて測定する。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

試料 番号	図 1 (電極部) A	図 2 (電極部) B	誘電体フィラー (重量部)	導電性スルーホール (電極部)	皮膜層の 除去方法	比誘電率 (1MHz)
1	40	0	60	0	0	120
2	40	0	60	0	0	132
3	40	0	60	0	0	125
*4	40	0	60	0	0	67
5	40	0	40	20	0	205
*6	40	0	40	20	0	58
7	40	0	80	10	0	153
8	40	0	95	0	0	180
9	0	40	60	0	0	86
10	0	40	40	20	0	81
11	0	40	50	10	0	56
12	0	40	55	0	5	71
*13	0	40	80	0	0	12
*14	0	40	40	20	0	28
*15	0	40	50	10	0	18
*16	0	40	55	0	5	23

(注) 試料番号の後に * を付したものは比較例を示す。

【0053】表の結果より、本発明の製造方法を用いて作製した実施例の誘電率は、いずれも60以上と良好であることがわかる。一方、皮膜層を除去しない従来の方法で作製した比較例の誘電率は、いずれも60未満であることがわかる。

【0054】(実施例2) 実施例2は、いわゆるコア基板中に誘電体層を内蔵したプリント配線板の製造方法である。まず図1に示すように、表面をシリコンコートしたPETフィルム1上に表1に示す各誘電体樹脂2をスクリーン印刷法を用いて塗布する。次いで、80℃×1.5時間の条件で半硬化させる。その後誘電体層2上の皮膜層をベルトサンダーを用いて除去して誘電体フィラーの露出した第1露出面を形成する(図示せず。)

【0055】次に図4に示すように、銅張りのBT(ビスマレイミドートリアジン)ーガラスクロス複合材料からなる絶縁基板4上にサブトラクティブ法を用いて電極7を設ける。これを絶縁基板Aとする。次いで図5に示すように、上記絶縁基板Aの電極形成面と上記誘電体層の第1露出面とを対向するように配置し、真空中30kg/cm²の圧力で積層して1次積層体Bを得る(図6)。

【0056】図7に示すように、1次積層体Bから支持体1を剥離する。次いで誘電体層2上の皮膜層をベルトサンダーを用いて除去して誘電体フィラーの露出した第2露出面を形成する(図示せず。)

【0057】次に図8に示すように、銅張りのBT(ビスマレイミドートリアジン)ーガラスクロス複合材料からなる絶縁基板3上にサブトラクティブ法を用いて電極6を設けた絶縁基板Cの電極形成面と上記1次積層体の第2露出面とを対向するように配置する。真空中30kg/cm²の圧力で積層して150℃×5時間の条件で加熱して2次積層体Dを得る(図9)。誘電体層2を電極6及び電極7で挟んだ部分が内層キャパシタを構成する。

【0058】図10に示すように、YAGレーザーを用いて2次積層体Dに直径300μmのスルーホール8を形成する。次いで2次積層体Dを触媒活性液に浸漬した後、全面に無電解銅メッキを施す。ついで電解銅メッキ

を施して2次積層体Dの表裏面の電氣的導通を取る。2次積層体Dの表裏面にメッキレジスト層を形成し、フォトリソグラフィにより配線パターンを露光・現像する。回路として不要な部分の銅メッキ層をエッチング除去した後、メッキレジスト層を剥離して、誘電体層2を内蔵したコア基板Eを得る(図11)。

【0059】(実施例3) 実施例3は、誘電体層をいわゆるビルドアップ層として内蔵したプリント配線板の製造方法を示す。まず、図12に示すような回路形成した絶縁基板11を容易する。絶縁基板11はBT(ビスマレイミドートリアジン)ーガラスクロス複合材料からなる。スルーホール内には銅メッキによるスルーホール導体12が形成されている。更にスルーホール内にはエポキシ樹脂にシリカフィラーを添加した穴埋め材13が充填硬化されている。絶縁基板11の表面には、電極14が形成されている。

【0060】図13に示すように、上記絶縁基板11の電極14を形成した面と支持体1上に形成された誘電体層2の第1露出面とを対向するように配置する。次いで、真空中30kg/cm²の圧力で積層して150℃×5時間の条件で加熱して積層体を得る(図14)。

【0061】図15に示すように、積層体から支持体1を剥離する。次いで誘電体層2上の皮膜層をベルトサンダーを用いて除去して誘電体フィラーの露出した第2露出面を形成する(図示せず。)

【0062】図16に示すように、YAGレーザーを用いて第2露出面上に直径200μmのビアホール15を形成する。次いで積層体を触媒活性液に浸漬した後、全面に無電解銅メッキを施す。ついで無電解銅メッキを施した誘電体層上にメッキレジスト層を形成し、フォトリソグラフィにより配線パターンを露光・現像する。メッキレジストに形成した配線用開口部に電解銅メッキを施して回路を形成する。メッキレジスト層を剥離後、回路として不要な部分の無電解銅メッキ層をエッチング除去して、誘電体層2を内蔵したビルドアップ基板を得る(図17)。誘電体層2を保護するために、最表面には絶縁保護層18を形成する(図18)。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂と高誘電率フィラーとを少なくとも含む複合材料系を用いて内層キャパシタを形成した場合において、十分な誘電率(30以上、望ましくは60以上、更に望ましくは100以上)を発現可能な高誘電率複合材料を用いた内層キャパシタを有するプリント配線板及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図2】従来のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図3】本発明のプリント配線板の製造方法の一例を示

す説明図。

【図4】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図5】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図6】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図7】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図8】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図9】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図10】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図11】請求項3に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図12】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図13】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図14】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図15】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図16】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

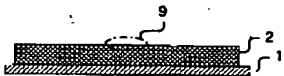
【図17】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【図18】請求項4に記載のプリント配線板の製造方法の一例を示す説明図。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 誘電体層
- 2a 皮膜層
- 3 絶縁基板
- 4 絶縁基板
- 5 銅メッキ層
- 6 電極
- 7 電極
- 8 スルーホール
- 9 誘電体層の表面近傍
- 9a 誘電体層の表面近傍の断面図（皮膜層除去前）
- 9b 誘電体層の表面近傍の断面図（皮膜層除去後）
- 10 誘電体フィラー
- 10a 誘電体フィラーの露出部

【図1】



【図2】



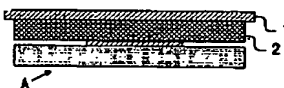
【図3】



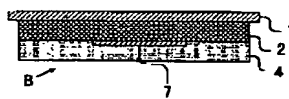
【図4】



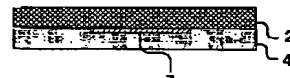
【図5】



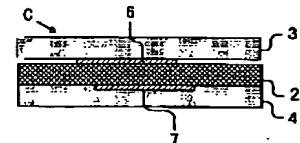
【図6】



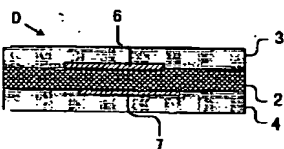
【図7】



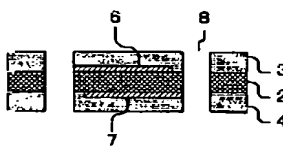
【図8】



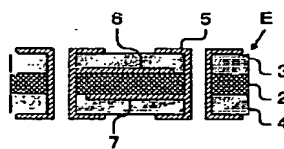
【図9】



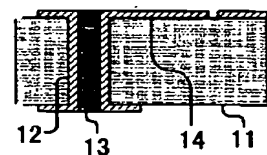
【図10】



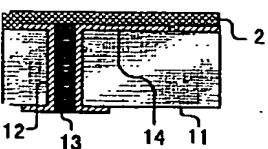
【図11】



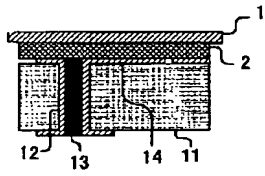
【図12】



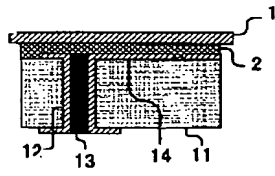
【図15】



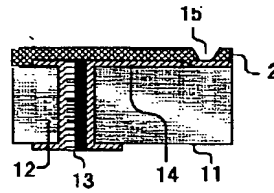
【図13】



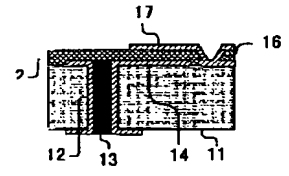
【図14】



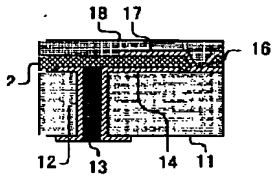
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 奥山 雅彦
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 5E346 AA13 AA42 CC08 CC21 CC32
DD03 DD07 DD23 DD24 DD44
FF07 FF13 FF14 GG09 GG15
GG17 GG18 GG22 GG28 HH01
HH31